

1902. — 238. V. Raman, M. Sitaraman, Current Sci., 18, 44 (1949). — 239. C. Brockman, J. Griffin, Trans. Electrochem. Soc., 75, 377 (1939). — 240. M. Sitaraman, V. Raman, Current Sci., 17, 234 (1948).

241. R. Krauss, J. Am. Chem. Soc., 39, 1427 (1917). — 242. Пат. США 2419296, 1947. — 243. Пат. США 2421367, 1947. — 244. Пат. США 2430254, 1947. — 245. Пат. США 2433632, 1947. — 246. Пат. США 2435700, 1948. — 247. T. Inoue, K. Kagama, T. Matsuoko, S. Tsutsumi, Tetrahedron Letters, № 21, 1405 (1963). — 248. Франц. пат. 1375973, 1964. — 249. Франц. пат. 1375298, 1964. — 250. R. Foreman, W. Spraghe, Prod. Res. a. Development, 2, 303 (1963). — 251. И. М. Долгопольский, А. В. Туманова, Б. А. Бызов, В. В. Беренблит, Г. Б. Федорова, Авт. свид. 119873, 1958; Бюлл. изобр. № 10 (1959).

ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава XI

ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ РАСТВОРЕНИЕМ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА *

1. ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

При рассмотрении различных реакций органического электро- синтеза нередко встречаются указания на образование в процессе электролиза металлоорганических соединений. Их образование наблюдалось в результате как анодных, так и катодных процессов. Эти реакции — весьма своеобразный метод синтеза соединений, содержащих связь углерод — металл. К сожалению, эта интересная область применения электросинтеза остается очень мало исследованной и до настоящего времени опубликовано лишь несколько работ, специально посвященных изучению этого явления.

1.1. Образование элементарорганических соединений на катоде

Обычно при электролизе смеси раствора электролита с органическим веществом на катоде протекают процессы восстановления органического вещества, достаточно подробно рассмотренные в предыдущих главах. Однако иногда наблюдается совершенно иной тип катодного процесса, сопровождающийся растворением металла катода с образованием металлоорганического соединения.

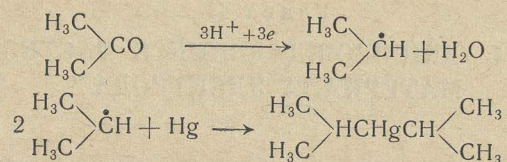
Такой тип реакции характерен преимущественно для электро- восстановления альдегидов, кетонов, некоторых ненасыщенных соединений и галогеналкилов.

Вопрос о механизме образования металлоорганических соединений при катодных процессах является в настоящее время

* Настоящая глава посвящена электрохимии элементарорганических соединений и наряду с рассмотрением процессов, связанных с образованием элементарорганических соединений при растворении материала электрода, включает также вопросы электролиза растворов металлоорганических соединений.

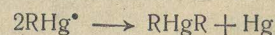
дискуссионным. Сам по себе факт «катодного растворения металла» весьма парадоксален.

Большинство исследователей считает [28, 29], что образование металлорганических соединений протекает по радикальному механизму за счет взаимодействия первоначально возникающего на катоде органического радикала с материалом электрода. С этой точки зрения, например, образование диизопропилртути при восстановлении ацетона можно представить в виде двух последовательных стадий:



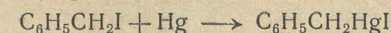
Однако такие представления не могут объяснить всего разнообразия реакций образования металлорганических соединений при катодных процессах. Например, α , β -ненасыщенные нитрилы образуют металлорганические соединения только на оловянном катоде, в то время как получить цианэтильные производные свинца и ртути путем электролиза растворов акрилонитрила на катодах из соответствующих металлов не удалось. С другой стороны, цианэтильные производные свинца, ртути, а также таллия с удовлетворительным выходом получены при электровосстановлении иодпропионитрила. Эти факты заставляют предполагать, что радикалы, возникающие в процессе электролиза, по-видимому, существуют не в виде кинетически независимых частиц, а что более вероятно, находятся в состоянии переходного комплекса с материалом катода. При благоприятных условиях такой комплекс отрывает атом металла из кристаллической решетки катода, образуя металлорганическое соединение [30].

Изложенные представления находят подтверждение, например, при электровосстановлении ацетона. Осциллополярнографическим методом показано, что на первой стадии образования ртутьорганического соединения при электровосстановлении ацетона возникает радикал $\text{RHg}\cdot$, который затем подвергается диспропорционированию [31]:



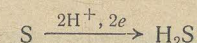
Встречаются случаи, когда образование металл- или элементорганического соединения не является результатом непосредственно электрохимической реакции. Так, образование ртутьорганических соединений при электролизе некоторых веществ с подвижным атомом галогена, например иодистого бензила и бромистого аллила,

объясняется первоначальным химическим взаимодействием галогеналкила с ртутью [15]:

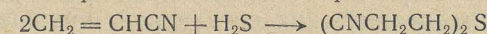


Образовавшийся иодид подвергается дальнейшим превращениям (см. гл. XI, 2.2).

Получение селен- и серосодержащих соединений при электровосстановлении акрилонитрила в присутствии тонкоизмельченных селена и серы вероятнее всего можно объяснить образованием гидрида на поверхности катода. Например, при электровосстановлении серы образуется сероводород



который вступает в реакцию цианэтилирования с акрилонитрилом:

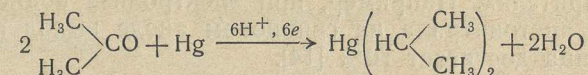


Приведенные примеры показывают, что механизм образования металлорганических соединений в катодных процессах существенно зависит от природы органического вещества и катода и в каждом конкретном случае его следует рассматривать самостоятельно.

1.1.1. Восстановление карбонильных соединений

При электровосстановлении кетонов в кислых растворах на свинце и ртути часто наблюдается образование соответственно свинец- или ртутьорганических соединений, сопровождающееся восстановлением карбонильной группы и образованием связи углерод — металл.

Например, процесс образования диизопропилртути при электровосстановлении ацетона на ртутном катоде может быть представлен следующим уравнением [1, 2]:

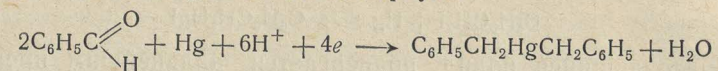


Аналогичным способом получены диизобутилртуть из метилэтилкетона [1] и диметилртуть из ментола [3]. Ацетон при электровосстановлении на свинцовом катоде образует смесь диизопропил- и тетраизопропилсвинца, метилэтилкетон — тетрабутилсвинец, а диэтилкетон — тетраамилсвинец [4, 10].

Ртутьорганические соединения выделены и идентифицированы при электровосстановлении в сернокислой среде фенилацетона, циклогексанона, циклопентанона, 2-, 3- и 4-метилциклогексанонов [5].

Свинецорганические соединения были изолированы, но не идентифицированы при электролизе окиси мезитила [6] и некоторых альдегидов [7, 8].

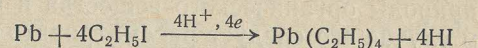
При электровосстановлении бензальдегида на ртутном катоде с выходом 8,5% получена дибензилртуть:



Образование металлорганических соединений при электровосстановлении кетонов наблюдается преимущественно в сернокислых растворах. Указывается, что повышение температуры [1, 5, 11] и концентрации серной кислоты [5, 11] способствует образованию металлорганических соединений.

1.1.2. Восстановление галогеналкилов

В литературе встречаются немногочисленные указания на образование металлорганических соединений при электровосстановлении галогеналкилов. Так, описаны процессы получения тетраэтилсвинца электролизом иодистого этила на свинцовом катоде. Катодный процесс может быть выражен уравнением:

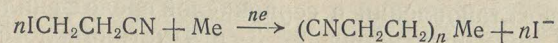


Реакция может быть осуществлена при электролизе либо иодистого этила в спиртовой щелочи [12], либо эмульсии иодистого этила в концентрированном водном растворе едкого натра [13]. В последнем случае на катоде образуется диэтилсвинец, который неустойчив и распадается на свинец и тетраэтилсвинец. Аналогичные реакции протекают при электровосстановлении иодистых метила и амила.

Показатели электрохимического процесса получения металлорганических соединений при электровосстановлении галогеналкилов могут быть существенно улучшены, если вести процесс в апротонных растворителях. Например, при электролизе иодистого этила в растворе ацетонитрила на свинцовом аноде выход по току тетраэтилсвинца достигает 70% [14].

Образование ртутьорганических соединений наблюдалось при электровосстановлении иодистого бензила [15, 16] и бромистого аллила [17].

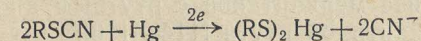
Очень реакционноспособным оказался β-иодпропионитрил. Недавно было установлено [18], что β-иодпропионитрил легко образует при катодном восстановлении цианэтильные производные ртути, свинца, олова и таллия:



Интересно отметить, что при электровосстановлении β-иодпропионитрила на олове в качестве основного продукта электролиза получается тетра-β-цианэтилолово, тогда как при электровосста-

новлении β-хлорпропионитрила в тех же условиях главным продуктом реакции является гекса-β-цианэтилолово.

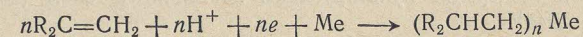
Образование ртутьорганических соединений наблюдается при электролизе тиобарбитурата [20] и некоторых органических роданидов [19]:



Однако эти реакции изучены только на капельном ртутном катоде, и пока затруднительно делать какие-либо выводы о возможном их использовании для препаративных целей.

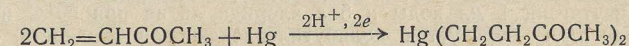
1.1.3. Восстановление ненасыщенных соединений

Образование связи С—Ме при электролизе ненасыщенных соединений протекает в результате разрыва кратной углерод-углеродной связи и в общем виде может быть изображено уравнением:

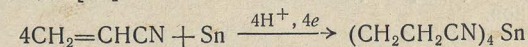


Впервые реакция такого типа, по-видимому, наблюдалась Лебедевой [21, 22] при электровосстановлении некоторых соединений, содержащих ацетиленовые связи. При этом были получены тяжелые ртутьорганические соединения, природа которых не исследовалась.

Установлено [23], что при электровосстановлении метилвинилкетона ртутьорганическое соединение образуется в результате разрыва кратной связи по реакции:



Наиболее подробно исследовано образование металлорганических соединений при электровосстановлении акрилонитрила на оловянном катоде [24]:



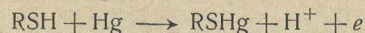
Оловоорганические соединения со значительно более низким выходом получают при электровосстановлении нитрилов метакриловой и винилакриловой кислот [25]. В последнем случае образующееся оловоорганическое соединение не было идентифицировано.

Интересно, что совершенно аналогичная реакция цианэтилирования протекает при электровосстановлении акрилонитрила в присутствии серы [26], селена и теллура [27]. Низкая плотность тока и повышенная температура способствуют образованию цианэтильных соединений [24, 25].

1.2. Образование элементарорганических соединений на аноде

Случаи образования металлорганических соединений при электролизе органических веществ в результате анодных процессов очень редки.

При электролизе меркаптанов с ртутным анодом наблюдается образование меркаптидов ртути [114—116]:



Крешковым и Олениным [35] разработан оригинальный способ получения органических соединений кремния, основанный на анодном растворении кремния или его сплавов (ферросилиция) в различных органических растворителях.

Электролиз осуществляется в ванне без диафрагмы. Анодом служит стержень графита, который окружен цилиндром из стеклоткани. В этот цилиндр помещается тонкоизмельченный кремний или его сплав. Катодом служит никелевая сетка. В процессе электролиза раствор интенсивно перемешивается. Рекомендуется вести электролиз пульсирующим постоянным током (20 сек включение, 10 сек перерыв).

В качестве примера рассмотрим операцию приготовления тетрафенилсилана. В электролизере загружают 40 мл хлорбензола, 80 мл ксилола и по 20 г безводных хлорида и бромида алюминия. Нагрев смесь до кипения, включают пульсирующий ток, плотность которого 0,1—0,15 а/см² поверхности цилиндра. Продолжительность электролиза 48 ч. Выход тетрафенилсилана 70% от теоретического.

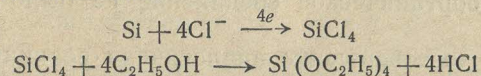
Аналогично, электролизом хлористого лития в феноле с выходом 90% получают тетрафеноксисилан, а при электролизе раствора безводного хлорида алюминия в абсолютном этиловом спирте с выходом, превышающим 80%, был приготовлен тетраэтоксисилан.

Интересно отметить, что в присутствии небольших количеств воды образуются полисиликоновые жидкости. Например, при электролизе 50 мл бутилового спирта в присутствии 1 мл воды и 5 г хлорида лития при 80°С и плотности тока 0,25—0,5 а/см² образуется полибутилсилоксановая жидкость с выходом 95% от теоретического.

Аналогичным путем из смеси 20 мл хлорбензола, 40 мл ксилола, 10 мл этилового спирта, 1 мл воды и 20 г безводных хлорида и бромида алюминия получена фенилполисилоксановая жидкость с выходом 85—90% от теоретического.

Описаны также примеры приготовления этилполисилоксановых жидкостей и фенилэтоксисиланов.

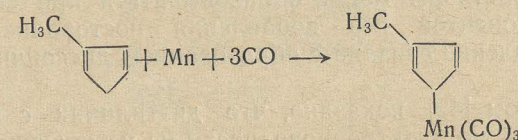
По-видимому, сущность рассмотренного метода заключается в том, что при анодном растворении кремния в присутствии хлоридов образуется четыреххлористый кремний, который взаимодействует с растворителем, например с этиловым спиртом, с образованием тетраэтоксисилана:



Рассмотренный тип реакции был также успешно использован для приготовления эфиров фосфорной кислоты [36], которые образуются при электролизе суспензий фосфора в спиртовом растворе

хлористого водорода. Очевидно, и в этом случае первичной стадией является образование пятихлористого фосфора, реагирующего со спиртом. Этим методом получены метиловый, этиловый, бутиловый и амиловый эфиры фосфорной кислоты с выходом по фосфору соответственно 77,5, 55,0, 88,3 и 63,1%.

Запатентован [37, 38] способ получения ценного антидетонатора — карбонила циклопентадиенилмарганца, основанный на анодном растворении марганца. В диметилформамиде растворяют димер метилциклопентадиена, пентакарбонил железа и хлорид марганца. В электролизере с помощью окиси углерода создают давление ~70 ат и ведут электролиз с марганцевым анодом при 195°С и плотности тока ~0,1 а/см². При этом с выходом по току ~7% получают трикарбонилметилциклопентадиенилмарганец. Общая электродная реакция может быть выражена уравнением:



Аналогично могут быть приготовлены многочисленные гомологи циклопентадиенилмарганца, имеющие в ядре метильные, бутильные, изобутильные, децильные, фенильные и метилфенильные заместители. Электрохимическим путем приготовлены также диинданил- и дифлуоренилмарганец. Эти же соединения были получены анодным растворением марганца при электролизе растворов натриевых солей циклопентадиенилия в тетрагидрофуране или диэтиленгликоле [39]. Электролиз ведут в атмосфере окиси углерода при анодной плотности тока 0,005 а/см², напряжение на электролизере при этом составляет около 30 в.

Подробно изучены реакции анодного растворения металлов при электролизе растворов металлорганических соединений. Формально при этом происходит замещение одного металла металлорганического соединения другим. Этот вид реакции будет рассмотрен ниже (см. гл. XI, 2).

2. ЭЛЕКТРОЛИЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Электролиз комплексов металлорганических соединений

Металлорганические соединения, имеющие в своей молекуле только связь С—Ме (т. е. соединения общей формулы RMeR), в чистом виде не электропроводны. Их растворы даже в некоторых полярных растворителях обладают лишь небольшой